

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-191409

⑮ Int. Cl.

C 01 B 25/238
17/90
25/24

識別記号

庁内整理番号

7508-4G
7508-4G
7508-4G

⑯ 公開 昭和62年(1987)8月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑰ 発明の名称 無機酸から重金属を除去する方法

⑱ 特 願 昭62-29956

⑲ 出 願 昭62(1987)2月13日

優先権主張 ⑳ 1986年2月13日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P3604483.0

㉓ 発 明 者 クlaus・シユレッタ ドイツ連邦共和国ケルン30・バーデンベルガー・シユトラ
ー 18㉔ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 80
ゲゼルシャフト

㉕ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

無機酸から重金属を除去する方法

2 特許請求の範囲

1. 硫化物の沈殿により無機酸から重金属を除去するために、無機酸と硫化水素又は硫化アルカリ溶液とを加圧下に、かつ激しい混合下に反応させ、引き続きこの圧力の保持下に生じる固体を無機酸から分離することを特徴とする無機酸から重金属を除去する方法。

2. 無機酸として燐酸を使用する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 湿式法燐酸を使用する、特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 無機酸として硫酸を使用する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 硫化水素又は硫化アルカリ溶液での処理の前に、無機酸にろ過助剤を0.05～5重量%の量で添加する、特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項記載の方法。

6. ろ過助剤として珪藻土を使用する、特許請求の範囲第5項記載の方法。

7. 無機酸に、硫化水素又は硫化アルカリ溶液を、硫化物としての重金属の沈殿のために必要な化学量論的量に対して150～500モル%の量で添加する、特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項記載の方法。

8. 硫化水素又は硫化アルカリ溶液と無機酸との反応を1.5～10バールの圧力下で実施する、特許請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項記載の方法。

9. 生じる固体を加圧フィルターを用いて無機酸から分離する、特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれか1項記載の方法。

10. 硫化水素又は硫化アルカリ溶液を、加圧フィルターを付勢する高速ポンプの吸引導管内に導入し、この際、この導入をポンプの直前で行なう特許請求の範囲第9項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、無機酸から、硫化物の沈殿により重金属族に銅、砒素、アンチモン又は鉛を除去する方法に関する。

従来の技術

重金属例えば砒素、銅及び鉛は、硫化ナトリウム溶液の添加により、燐酸から、難溶性化合物として沈殿することは公知である。この際、沈殿の分離は加圧-又は真空-フィルターにより行なっている (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie: 第4版、1979年、第18巻、312、321及び322頁、WINNACKER-KÜCHLER: Chemische Technologie 第2巻、Anorganische Technologie I、第4版、1982年219頁参照)。

西ドイツ特許 (DE-PS) 第2109970号明細書によれば、ポリ燐酸からの砒素は次のようにして除去される: 酸を連続的にガス吹込み塔中に頂部から導入し、下から向流で、硫化水素を導入し、循環させる。最後に、欧州特許 (EP-PS) 第23195号明細書によれば、湿式

法で製造された燐酸から、砒素と銅は次のようにして除去される: 酸の充填された攪拌容器の底部付近に硫化ナトリウム溶液を供給し、その後この酸を、沈殿した、硫化物から酸をろ過により分離する前に長時間例えば2時間この容器中に滞留させる。

これら公知の方法の欠点は、多大の装置及び安全技術上の経費が必要であることである。即ち、一方で、重金属硫化物の定量的沈殿に必要な滞留時間に基づき、大きい又は多数のガス吹込み塔もしくは攪拌容器を備えるべきであり、他方で、塔中での無機酸中の硫化水素の不十分な分岐に基づき、もしくは容器の攪拌により硫化水素の一部が未使用のまま酸から逸出するので、大過剰の硫化水素を使用しなければならない。未使用硫化水素は経費のかかる方法で、ガス吹込み塔もしくは攪拌容器中に戻さなければならない。

発明の解決しようとする問題点

従って、本発明の課題は、重金属硫化物の沈

殿を低い工業的経費及び大きい効率で可能とする、無機酸から重金属を除去する方法を得ることである。

問題点を解決するための手段

これは、本発明により、無機酸を硫化水素又は硫化アルカリ溶液と加圧下に並びに激しい混合下に反応させ、引続きこの圧力の保持下に生じる固体をこの無機酸から分離することにより達成される。

更に、本発明によるこの方法は、選択的になお次のように実施することができる:

- 無機酸として燐酸を使用する;
- 湿式法燐酸を使用する;
- 無機酸として硫酸を使用する;
- 硫化水素又は硫化アルカリ溶液での処理の前に、無機酸に、ろ過助剤を0.05~5重量%有利に0.1~0.5重量%の量で添加する;
- ろ過助剤として珪藻土を使用する;
- 無機酸に、硫化物としての重金属の沈殿の

ために化学量論的に必要な量に対して150~500モル%有利に200~300モル%の量の硫化水素又は硫化アルカリを添加する;

- 硫化水素又は硫化アルカリ溶液と無機酸との反応を1.5~10バールの圧力下に実施する;
- 生じる固体を加圧フィルターを用いて無機酸から分離する;
- 硫化水素又は硫化アルカリ溶液を、加圧フィルターを付勢する高速ポンプの吸引導管内に導入し、この際、ポンプ直前に導入する。

本発明方法で、無機酸と硫化水素との間の極めて短かい反応時間にもかかわらず、砒素、アンチモン、銅及び鉛の硫化物が無機酸から定量的に沈殿することは意外のことである。

本発明の方法では、高速ポンプとして渦巻ポンプ (Kreiselpumpe) を使用することが推奨される。それというのも、この型の推進ポンプ (

Förderpumpe)は、良好な混合作用を有するからである。

本発明の方法では、無機酸と沈殿した重合金属硫化物とのフィルターまでへの移送の間に、1.5～10バール有利に2～6バールの圧力を保持すべきである。さもないと、重金属硫化物は部分的に分解される。

本発明の方法は、塩酸から銅、砒素、アンチモン及び鉛を除去するためにも使用できる。

本発明方法では、重金属硫化物の沈殿もしくはろ過のための温度を無機酸の濃度と関連させて調節することができる。例えば、 P_2O_5 約30重量%の濃度の燐酸では、30～70℃、 P_2O_5 約60重量%では60～90℃、 P_2O_5 約85重量%では100～140℃の温度が有利である。

実施例

次の実施例につき本発明を詳述するがこの際、重金属の減少は後の表から明らかである。

例 1

攪拌容器中に、2水和物法による硫酸での粗

た。

例 4

炭燐の燃焼により得られ、110℃の温度を有するポリ燐酸を使用する変更のもとに例1を繰り返した。ポリ燐酸から、沈殿した重金属硫化物を分離するために、不銹鋼織布を有する加圧フィルターを用い、この際、ろ過時の圧力は6バールであった。

例 5

例1におけると同じ攪拌容器中に、遊離の硫酸5重量%を含有し、30℃の温度を有する硫酸マンガ溶液を装入した。この硫酸酸性硫酸マンガ溶液中に珪藻土0.1重量%を懸濁させた。更に例1の記載と同様に実施した。

後の表から明らかなように、総ての例でそこに記載の重金属の含分は1ppmより僅かに低下された。

例 6

配量供給硫化ナトリウム量は、硫化銅及び硫化砒素の沈殿のために化学量論的に必要な量に

製燐酸の溶解により得られ、50℃の温度を有する燐酸を装入した。この燐酸中に、ろ過助剤としての珪藻土0.1重量%を懸濁させた。この珪藻土を添加した燐酸を渦巻ポンプ(1500rpm)で吸引する。この燐酸中にこの渦巻ポンプの吸引接続部から15重量%硫化ナトリウムを配量供給し、この際、硫化ナトリウム量は、銅及び砒素-硫化物の沈殿のために化学量論的に必要な量に対して300モル%であった。渦巻ポンプの加圧管を加圧フィルターと接続し、これを用いて、沈殿した重金属硫化物を2～6バールの圧力で燐酸からろ別した。このろ過効率は $0.8 \text{ m}^3/\text{ろ過面積} \text{ m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

例 2

予め蒸発濃縮により濃縮し、70℃の温度を有する燐酸を用いる変更のもとに例1を繰り返した。

例 3

炭燐の燃焼により得られ、75℃の温度を有する燐酸を用いる変更のもとに例1を繰り返した。

対して200モル%であるような変更のもとに例1を繰り返した。ろ液中には銅0.3ppm及び砒素0.5ppmが確認された。

例 7

配量供給硫化ナトリウム量は硫化銅及び硫化砒素の沈殿のために化学量論的に必要な量に対して160モル%であるような変更のもとに、例1を繰り返した。ろ液中には銅1.2ppm及び砒素1.9ppmが確認された。

例 8

燐酸中に珪藻土1.5重量%を懸濁させる変更のもとに、例1を繰り返した。ろ過効率は、 $0.7 \text{ m}^3/\text{ろ過面積} \text{ m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

例 9

燐酸中に珪藻土0.08重量%を懸濁させる変更のもとに、例1を繰り返した。ろ過効率は $0.2 \text{ m}^3/\text{ろ過面積} \text{ m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

表

無機酸からの重金属硫化物の分離

例	無機酸		℃	砒素(ppm)		アンチモン(ppm)		鉛(ppm)		銅(ppm)	
	種類	濃度		前	後	前	後	前	後	前	後
1	湿式法	P ₂ O ₅ 30%	50	8	<0.05	1	<0.05	1	<0.01	19	<0.05
2	燐酸	P ₂ O ₅ 50%	70	17	<0.1	1.5	<0.05	1	<0.01	68	<0.05
3	燐酸 (熱分解法)	P ₂ O ₅ 60%	75	25	<0.1						
4	ポリ燐酸 (熱分解法)	P ₂ O ₅ 85%	110	19	<0.5						
5	硫酸酸性 MgSO ₄ 溶液 (7重量%)	遊離 H ₂ SO ₄ 5%	30	1	<0.01	0.1	<0.01				